

Abstract of JP 61133229 (A)

PURPOSE:A water-soluble solvent is added to an alkyd resin modified with a specific polyoxyethylene glycol and a part of the resin is neutralized and dispersed in water to give the title cold-curable composition. **CONSTITUTION:**The objective composition is obtained by adding a solvent soluble in water to an alkyd resin modified with polyoxyethylene glycol with an acid value of 20-40, which is prepared by adding (A) 10-50pts.wt. of a polyhydric alcohol bearing 2-6 hydroxyls in a molecule, (B) 15-70pts.wt. of a polybasic acid of 4-10 carbon atoms, (C) 0-40pts.wt. of oil and fatty acid, (D) 0-25pts.wt. of monobasic acid of 6-18 carbon atoms, where OH/COOH is 1.0-1.5, (E) 0-50pts.wt. per 100pts.wt. of components A-D, of an epoxy compound and (F) 1-7pts.wt., per 100pts.wt. of components A-E, of polyoxyethylene glycol of 600-20,000 molecular weight, then, neutralizing the composition partially and dispersing the product in water.

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-133229

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月20日

C 08 G 53/46
C 09 D 3/54

6537-4J
6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性水性樹脂組成物の製造法

⑯ 特 願 昭59-254873

⑰ 出 願 昭59(1984)11月30日

⑱ 発 明 者 平 山 隆 雄 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 小 島 靖 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑳ 発 明 者 熊 崎 栄 人 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性水性樹脂組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

1.(A) 油又は脂肪族 0～40重量部、

(B) 1分子中に2～6個の水酸基を有する多価アルコール〔ただし、決裂の(D)成分を除く〕

10～50重量部、

(C) 1分子中に6～18個の炭素原子を有する一塩基酸 0～25重量部、

(D) 1分子中に4～10個の炭素原子を有する多塩基酸又はその無水物 15～70重量部、

(E) エポキシ化合物、

及び

(F) 分子量600～20000のエポキシエチレングリコール

を、(A)～(D)成分は上記配合量の範囲で水酸基数/カルボキシル基数が1.0～1.5になるように、(E)成分は(A)～(D)成分の総量100重量部に対して0～50重量部になるように、(F)成分は(A)～(D)成分

の総量100重量部に対して1～7重量部になるように配合し、反応させることにより得られる樹脂が20を超え40以下のポリオキシエチレングリコール変性アルキド樹脂に対して、(C)に可溶性の溶剤の添加及び該樹脂中のカルボキシル基の一部又は全部の中和を行った後、該樹脂を水に分散させることを特徴とする熱硬化性水性樹脂組成物の製造法。

2. (C)成分をポリオキシエチレングリコール変性アルキド樹脂100重量部に対して5重量部以上使用する特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性水性樹脂組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱硬化性水性樹脂組成物の製造法に関する。詳述すれば、本発明は、低温焼付用樹脂として有用な、低塩硬化性のすぐれた水性樹脂組成物の製造法に関する。

(従来の技術)

アルキド樹脂等の、アミノ樹脂を硬化剤とする

水性焼付用樹脂は、金属等を密着する塗料用樹脂として、また、省資源低公害型樹脂として近年注目されている。また、省エネルギーの観点からは低温で短時間に硬化する低屈硬化性の優れた水性樹脂組成物の開発が望まれている。

本発明者らは、既に、特公昭55-34189号公報に特に常温乾燥型の塗料用樹脂として有用な、安定性、乾燥性、耐水性、耐蝕性において優れた水分散性樹脂の製造法を開示した。この方法は、特定の成分を配合して得た樹脂20以下のポリオキシエチレングリコール変性アルキド樹脂に対して、水に可溶性の溶剤の添加及び該樹脂中のカルボキシル基の一部又は全部の中和を行った後、該樹脂を水に乳分散させることより成る。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記の方法で得られる樹脂は、これを低温焼付塗料用樹脂として用いた場合、硬化性において充分でなかった。

従つて、本発明は、低温焼付塗料用樹脂として有用な樹脂を提供することを目的とする。

チレングリコール

を、(A)～(D)成分は上記配合量の範囲で水酸基数/カルボキシル基数が1.0～1.5になるように、(E)成分は(A)～(D)成分の総量100重量部に対して0～50重量部になるように、(F)成分は(A)～(D)成分の総量100重量部に対して1～7重量部になるように配合し、反応させることにより得られる樹脂が20を超え40以下のポリオキシエチレングリコール変性アルキド樹脂に対して、(3)水に可溶性の溶剤の添加及び該樹脂中のカルボキシル基の一部又は全部の中和を行った後、該樹脂を水に分散させることを特徴とする熱硬化性水性樹脂組成物の製造法に関する。

本発明において用いられる(A)成分である個又は脂肪族としては、乾性油、半乾性油、不乾性油及びこれらから誘導される脂肪族及び合成脂肪族があり、例えば、桐油、アマニ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、大豆油、ヒマシ油、綿実油、ヤシ油、パーム油及びこれらから得られる脂肪族、合成により得られるパーサチン酸(シエル化学社

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は、特公昭55-34189号公報に開示した出発成分のうちポリオキシエチレングリコール量を、他の成分の総重量100重量部に対して1～7重量部とし、ポリオキシエチレングリコール変性アルキド樹脂の樹脂を20を超え40以下にすることによつて、前記の問題点を解決したものである。

即ち、本発明は、

(A) 油又は脂肪族 0～40重量部、

(B) 1分子中に2～6個の水酸基を有する多価アルコール〔ただし、後記の(E)成分を除く〕10～50重量部、

(C) 1分子中に6～18個の炭素原子を有する一塩基酸 0～25重量部、

(D) 1分子中に4～10個の炭素原子を有する多価基酸又はその無水物 15～70重量部、

(E) エポキシ化合物、

及び

(F) 分子量600～200000のポリオキシエ

商品名)等が挙げられる。(A)成分の配合量は0～40重量部である。その量が40重量部を超えると、塗膜としての硬度が低下する。

1分子中に2～6個の水酸基を有する多価アルコール〔(B)成分〕としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサジメタロール、トリメチルペンタジオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアレート、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアレート、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリット等が用いられる。(B)成分の配合量は5～50重量部である。

1分子中に6～18個の炭素原子を有する一塩基酸〔(C)成分〕としては、例えば安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、イソデカン酸、シクロヘキサン酸、イソオクタン酸等のカルボン酸及び

これらのエステル形成性誘導体が用いられる。(C)成分の配合量は0~25重量部である。

(D)成分である1分子中に4~10個の炭素原子を有する多価アルコール又はその無水物としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリメリット酸、ヘフタ酸、ドデカン二酸等又はこれらの酸無水物若しくはエステル形成性誘導体が挙げられる。(D)成分の配合量は15~70重量部である。

(A)~(D)成分は上記配合量の範囲で水酸基数/カルボキシル基数が1.0~1.5になるように配合する。

(E)成分であるエポキシ化合物としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポコート828、エポコート834、エポコート1001、エポコート1004、エポコート1007(これらは、いずれもシエル化学社商品名)、EPOMIK 300、EPOMIK 301、EPOMIK 304、EPOMIK

307、EPOMIK 309(これらはいずれも三井石油化学エポキシ樹脂品名)等)、脂環式エポキシ樹脂(エノックス201、エノックス206、エノックス221、エノックス289(これらはいずれもエヌオン・カーバイド社商品名)等)、脂肪族エポキシ樹脂(エポライト40E、エポライト200E、エポライト400E(これらはいずれも共栄社商品名)等)、デナコールEX421(長瀬産業樹脂商品名)、BF-1000(アデカアークス化学樹脂商品名)等)等を使用することができる。(E)成分は、(A)~(D)成分の総量100重量部に対して0~50重量部の量で配合する。50重量部を超える場合、屋外曝露時に黄変にチョーキングを起し、実用特性上好ましくない。

(F)成分としては分子量600~20000のポリオキシエチレングリコールを使用する。(F)成分は、(A)~(E)成分の総量100重量部に対して1~7重量部の量で配合する。この量が1重量部未満であると、安定性が低下し、7重量部を超える、塗膜の耐水性が低下する。

上記の(A)~(F)成分は、常法のアルキド樹脂の製造法により反応させることができる。

例えば、本発明のポリオキシエチレングリコール変性アルキド樹脂の合成は好ましくは、まず第1工程として(A)成分と、(E)成分の一部あるいは全量および(C)成分を溶媒下で170~270℃に加熱攪拌し脱水を行いながらエステル交換を行い酸価が適当なところで冷却しついで第2工程として(B)成分の残りと(D)成分、(E)成分および(F)成分を添加し、再び溶媒下で170~270℃に加熱攪拌しながら融合を進め適当な酸価および粘度で終点とし冷却することにより行われる。

水不溶性アルキド樹脂の合成方法として、このように好ましい方法以外に次に示すような方法から反応方法を適定して行うことができる。

(A)成分として乾性油、半乾性油および不乾性油よりなる群から少なくとも一種を使用する場合は、(E)成分は上記第2工程、および第2工程のち新たにもうけた第3工程のうち少なくとも一つの工程で添加し反応させてもよく、(F)成分は上記第1

工程、上記第2工程および第2工程のち新たにもうけた第3工程のうち少なくとも一つの工程で添加し反応させてもよい。

(A)成分として乾性油、半乾性油および不乾性油から誘導することのできる脂肪族並びに合成脂肪族より成る群から選ばれた少なくとも一種を使用するときは、一つの工程で(A)~(F)成分を反応させてもよいし、上記方法による場合(E)成分は第2工程および第2工程のち新たにもうけた第3工程のうち少なくとも一つの工程で反応させてもよく、(F)成分は第1工程、第2工程および第2工程のち新たに設けた第3工程のうち少なくとも一つの工程で反応させてもよい。

また(A)成分を使用しないときは、一つの工程で(B)~(F)成分を反応させてもよいし、第1工程として(B)~(E)成分を反応させ、(E)成分および(F)成分をそれぞれ第1工程、および第1工程のち新たにもうけた第2工程のうち少なくとも一つの工程で反応させてもよい。

なお、(A)、(C)および(E)成分は必ずしも使用する

必要はない。

これらの反応工程において、それぞれ、窒素雰囲気下、反応温度は、 $170 \sim 270^\circ\text{C}$ の範囲でおこなわれ、原料生成物は適宜、必要な酸価および粘度を有するように調整される。

本発明においては、このようにして配合、製造されるアルキド樹脂の酸価を20を超え40以下にする必要がある。酸価が20以下であると、低硬化性が不十分であり、酸価が40を超えると、塗膜の耐水性及び耐蝕性が低下する。

こうして得られた水性アルキド樹脂を水に分散する前に、水に可溶性の溶剤を添加し、樹脂に安定性を付与する。③成分である水に可溶性の溶剤としては、 20°C の水に5重量%以上溶解する溶剤を使用する。このような溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、3-メチル、3-メトキシブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール

モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、テトラヒドロフラン等のエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステルが挙げられる。③成分の使用量は、アルキド樹脂100重量部に対して5重量部以上であるのが好ましい。5重量部未満であると、水に対する分散性及び水性樹脂としての安定性が低下する。

中和剤としては、アンモニア、トリエチルアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸アンモニウム等のアンモニウム塩等がある。中和の

程度はpH7~10が好ましい。中和は、水に可溶性の溶剤の添加前でも後でもよい。

このようにして得られた水酸化性水性樹脂組成物に硬化剤としてアミノ樹脂等を配合することにより水性樹脂塗料用組成物を得ることができる。

その採用いられるアミノ樹脂は、尿素、メラミン、ベンゾグアニジン等のアミノ化合物にホルマリン、パラホルムアルデヒド等のアルデヒドを付加反応させた後、炭素原子数1~4個のモノアルコールでエーテル化することによつて得られ、例えば尿素樹脂、メラミン樹脂等、工業的にはローブチルエーテル化アミノ樹脂、イソブチルエーテル化アミノ樹脂、メチルエーテル化アミノ樹脂等が挙げられる。特に、メチルエーテル化メラミン樹脂が、水に溶解しやすいため好ましい。

前記水性樹脂とアミノ樹脂との配合割合は95/5~60/40(固形分重量比)の範囲であるのが適当である。

また、アミノ樹脂の他にアエノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ア

クリル樹脂等の樹脂を併用することもできる。

本発明に係る水酸化性水性樹脂組成物に、更に、通常使用される顔料、表面処理剤、分散剤、金属ドライヤー等を適宜添加することができる。

このようにして得られる塗料組成物は、ヘケ塗り、浸漬法、スプレー塗膜、ロール塗膜等、任意の方法で、木材、紙、繊維、プラスチック、セラミックス、鉄、非鉄金属等の表面に塗装することができる。

(実施例)

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

かきまぜ機、温度計、遠隔脱水装置及び不活性ガス導入管の付いた1ℓのガラス製フラスコに、大豆油脂肪酸120g、脱水ヒマシ油脂肪酸90g、ネオペンチルグリコール73g、グリセリン84.7g、イソブチル酸25.14g及びポリオキシエチレングリコール(分子量2000)30gを仕込み、 210°C に加熱する。酸価が35に達

つたら冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル32.3g、トリエチルアミン37.8g及び水53.9gを加えた。加熱時間39.8分、pH8.8の水溶性樹脂を得た。

実施例2

実施例1と同様の装置を用い、大豆油脂肪酸25g、脱水ヒマシ油脂肪酸100g、グリセリン13.5g、ネオペンチルグリコール124g、イソブチル酸202.5g、エビコート1001.50g及びポリオキシエチレングリコール(分子量2000)15gを仕込み、210℃に加熱した。酸価が30になつたら冷却し、エチレングリコールモノイソブチルエーテル125g、トリエチルアミン27g及び水59.0gを加えた。加熱時間40.1分、pH8.9の水溶性樹脂を得た。

比較例1

実施例1と同様の装置を用い、脱水ヒマシ油245g、ペンタエリトリット103g及びp-tert-ブチル安息香酸109gを仕込み、230℃に加熱し、酸価が51になつたら冷却し、次い

で無水フタル酸130g、ポリオキシエチレングリコール(分子量2000)40g、エビコート1001.70gを加え、220℃でヤシレンで遊離させながら酸価が10になるまで融合を進めた。この樹脂100gにイソプロパノール15g、3-メチル、3-メトキシプロパノール10g、トリエチルアミン1.8g及び水12.5gを加え、加熱時間40.8分、pH7.5の水溶性樹脂を得た。

比較例2

実施例1と同様の装置を用い、大豆油脂肪酸75g、脱水ヒマシ油脂肪酸50g、エチレングリコール25g、トリメチロールプロパン131.9g、イソブチル酸290g及びポリオキシエチレングリコール(分子量2000)5gを仕込み、219℃で酸価が55になるまで融合を進めた。次いで、エチレングリコールモノブチルエーテル300g、トリエチルアミン49.5g及び水400gを加え、加熱時間39.8分、pH8.9の水溶性樹脂を得た。

比較例3

実施例1と同じ装置を用い、ポリオキシエチレングリコールを除いた以外は実施例1と同様に配合し、210℃で酸価が35になるまで融合を進めた。次いで、エチレングリコールモノブチルエーテル320g、トリエチルアミン37g及び水48.0gを加え、加熱時間39.9分、pH9.1の水溶性樹脂を得た。

応用例

前記の実施例及び比較例で得られた各々の水溶性樹脂を下記の塗料配合によりエナメル化した。

チタン白(ルチル造) 100g
水性樹脂組成物 175g

メタン623(日立化成工業製)

メチルエーテル化メラミン樹脂 37.5g

得られたエナメルをボンデライト1077処理鋼板(日本テストパネル社)上に膜厚が25〜30μmになるように塗布し、120℃で10分間焼き付けた。塗膜試験を行い、試験結果を下記の表に示す。

表 試験結果

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
光沢(60°グロス)	95	93	92	92	エナメル化の際に凝集した
鉛筆硬さ	2H	2H	B	2H	
耐水性(40℃×120h)	良好	良好	白化	全面にブリスト	
ソルトスプレーテスト	2mm	2mm	4mm	8mm	
5% H ₂ SO ₄ 浸漬(24時間)	良好	良好	白化	フタレ	
塗料安定性(50℃×10日)	良好	良好	ゲル化	良好	

(注) ソルトスプレーテストは、塗膜板にカンナイフによりカットを入れた後、ソルトスプレー試験器に120時間放置し、カット部分からのサビ量をmm単位で示した。

(発明の効果)

本発明によれば比較的低温で短時間に焼き付けられることのできる塗料用樹脂組成物に適合した熱硬化性水性樹脂組成物が得られ、この組成物を用いて

得られる塗膜は硬度、耐水性、耐蝕性（ソルトスプレーテスト）、安定性、更に耐薬性において優れている。

代理人 弁護士 若 林 邦 彦

